

PENGARUH KONDISI PROSES PADA PENGOLAHAN *EUCHEUMA COTTONII* TERHADAP RENDEMEN DAN SIFAT GEL KARAGENAN

Sperisa Distantina¹, Fadilah¹, YC. Danarto¹, Wiratni², dan Moh. Fahrurrozi²

¹Teknik Kimia FT Universitas Sebelas Maret Surakarta

Jl. Ir Sutami 36a Surakarta

²Teknik Kimia FT Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

distantina@uns.ac.id

Abstract : *Since natural carrageenan are mixtures of different sulfated polysaccharides, their composition differs from batch to batch. Chemical used in seaweed processing effects on yield and gelling properties of carrageenan from Eucheuma cottonii seaweed, largely sourced from Indonesia. The properties differ from batch to batch. Therefore, the quantitative analysis of carrageenan batches is important. The carrageenan was prepared by alkaline extraction, followed by alcohol precipitation. The effect of extracting alkali concentration (NaOH 0.05 – 0.2N and KOH 0.13 – 0.36N), alcohol concentration (ethanol 70 – 90% v), and bleaching treatment of seaweed (bleached and unbleached seaweed) on yield and gelling properties were investigated. The higher yield could be reached in KOH solvent and concentrated alcohol. The higher alkali concentration enhanced carrageenan gel strength and melting and gelling temperature. Besides, bleaching seaweed reduced both the yield and gelling properties.*

Keywords: *carrageenan, alkaline extraction, alcohol precipitation, gelling properties.*

PENDAHULUAN

Karagenan adalah getah rumput laut dari spesies tertentu dari kelas alga merah (*rhodophyceae*) yang diekstraksi dengan air atau larutan alkali yang dilanjutkan dengan pemisahan karagenan dengan pelarutnya. Karagenan adalah polisakarida yang linier dan merupakan molekul besar yang terdiri atas 1000 lebih residu galaktosa yang terdiri dari ester, kalium, natrium, dan kalium sulfat dengan galaktosa dan 3,6 anhydrogalaktocopolimer (Chapman, 1980). Karagenan dibagi menjadi tiga jenis yaitu kappa, iota, dan lambda, dimana ketiga jenis ini dibedakan berdasarkan perbedaan ikatan sel, sifat gel dan *protein reactivity*. Kappa karagenan menghasilkan sifat gel terkuat, sedangkan lambda karagenan tidak membentuk gel dalam air, tetapi lambda karagenan berinteraksi baik dengan protein sehingga jenis ini cocok untuk produk makanan. Eucheuma cottonii termasuk penghasil jenis kappa karagenan yang larut dalam air panas, serta membentuk gel dalam air (Chapman, 1980).

Penggunaan karagenan semakin meluas dan permintaan terhadapnya semakin meningkat. Karagenan telah menjadi bahan utama untuk memperbaiki tekstur di industri makanan. Karagenan sangat penting sebagai stabilisator makanan, bahan pengental, pembentuk gel, pengemulsi, dan banyak

dimanfaatkan antara lain dalam industri makanan, obat-obatan, kapsul, kosmetik, sabun, media kultur bakteri, tekstil, cat, pasta gigi dan lain lain.

Pada dasarnya, pemungutan karagenan dari rumput laut membutuhkan beberapa tahap, yaitu perendaman, ekstraksi, pemisahan karagenan dengan pelarutnya, kemudian pengeringan karagenan (Winarno, 1996). Beberapa publikasi tentang pemungutan karagenan (Jurasek, 1998; Falshaw, 2001; Mtolera et al., 2004; Pelegrin, 2006) menyebutkan bahwa rendemen dan sifat karagenan dipengaruhi oleh beberapa hal, antara lain jenis rumput laut, musim dan letak panen, metode ekstraksi, metode presipitasi, metode pengeringan, dan metode fraksinasi. Hal ini menunjukkan komposisi karagenan akan berbeda di setiap waktu panen dan metode pengolahannya. Oleh karena itu, analisis kuantitatif karagenan sangat diperlukan.

Artikel mengenai pengolahan karagenan dari eucheuma cottonii yang dibudidayakan di Indonesia belum banyak. Distantina dkk (2007) mempelajari pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kecepatan ekstraksi rumput laut eucheuma cottonii yang telah dipucatkan, tetapi belum mempelajari sifat karagenan yang dihasilkan. Dilaporkan bahwa konsentrasi NaOH (0,01 – 0,2N) semakin besar maka kecepatan ekstraksi semakin besar, demikian

pula rendemennya (29-60,4%). Sedangkan waktu yang menunjukkan keseimbangan ekstraksi dicapai dalam jangka sekitar 20 sampai 30 menit dengan rasio rumput-pelarut 1: 30.

Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh kondisi basa di tahap ekstraksi dan konsentrasi etanol pada tahap presipitasi terhadap rendemen dan sifat karagenan yang dihasilkan. Sifat yang dipelajari meliputi *gel strength*, *melting* dan *gelling temperature*.

METODE PENELITIAN

Rumput laut yang dipelajari ada dua macam, yaitu segar dan rumput laut yang telah dipucatkan. Rumput laut segar yang diperoleh dari PT IFC-Seaplant yang mengambil rumput laut di pantai Sulawesi. Rumput laut yang telah dipucatkan diperoleh dari Pasar Gede Surakarta. Bahan kimia yang digunakan antara lain NaOH, KOH, dan etanol teknis.

Proses Rumput laut segar:

Rumput Laut *Euchema cottoni* kering dengan berat 5 g direndam dengan akuades, setelah 15 menit disaring kemudian dipotong-potong kecil (1 cm) dan dilanjutkan dengan ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dalam erlenmeyer yang dipanaskan dalam *water bath*. Ekstraksi dilakukan dengan memanaskan pelarut basa terlebih dahulu, setelah mencapai suhu 90°C rumput laut dimasukkan dan waktu ekstraksi mulai dihitung. Rasio rumput laut kering – pelarut (M/Vp) adalah 1:130. Ekstraksi dijalankan selama 30 menit. Filtrat dipisahkan dari ampas rumput laut. Tahap berikutnya adalah presipitasi, dimana koagulan (etanol) ditambahkan ke dalam 150 mL filtrat tersebut sehingga terbentuk serat-serat hidrokoloid (serat karagenan). Serat ini disaring dan dicuci dengan akuades sampai air cucian berpH netral, kemudian dikeringkan sampai beratnya konstan sehingga diperoleh karagenan kering (kertas karagenan). Percobaan di atas dilakukan dengan variasi jenis pelarut basa (NaOH 0,2 dan 0,05 N serta KOH 0,13 dan 0,36N).

Proses Rumput laut yang telah dipucatkan:

Prosesnya analog dengan proses rumput laut segar, tetapi 25 g rumput laut kering diekstraksi menggunakan 750 mL NaOH 0,2N.

Filtrat yang diperoleh dibagi menjadi 5 bagian, masing-masing 150 mL. Percobaan ini dilakukan variasi waktu presipitasi (15 – 35 menit), konsentrasi alkohol (70 – 90%v), dan rasio koagulan-filtrat (1 – 3).

Analisis produk:

Karagenan yang diperoleh dianalisis kualitas bahannya, meliputi *gel strength*, *melting* dan *gelling temperature*. Daya gelasi (*gel strength*), *gelling temperature* atau *setting point*, dan *melting point* dianalisis menggunakan metode Montano et al. (1999) dan Falshaw et al. (1997).

Gel strength ditentukan dengan membuat larutan karagenan dalam gelas beker dengan konsentrasi 2 % untuk karagenan dari rumput laut segar dan 5% untuk karagenan dari rumput laut yang dipucatkan. Larutan ini dibiarkan membeku semalam pada suhu kamar. Beker diletakkan di atas timbangan. Batang *stainless steel* (luas penampang batang = 0,96 cm²) ditekan dengan tangan dari permukaan atas gel sampai dengan pecah dan berat maksimum dicatat. *Gel strength* merupakan selisih berat awal sampai gel pecah dibagi luas penampang batang *stainless steel*. Percobaan diulang 3 kali untuk sampel yang sama.

Gelling & Melting temperatures ditentukan dengan membuat larutan yang sama seperti penentuan *gel strength*. Larutan dibekukan dalam tabung reaksi 10 mL selama semalam. Kelereng gelas berdiameter 5mm diletakkan di permukaan gel dan tabung dipanaskan dalam *water bath* di atas pemanas dengan kecepatan pemanasan 2°C/menit. *Melting temperature* adalah kisaran dari kelereng sejak mulai tenggelam sampai mencapai bagian dasar tabung. Pemanasan dihentikan dan dibiarkan mendingin. Setiap menit tabung diambil dengan cepat dari *bath* dan diposisikan horizontal. *Gel setting temperature* adalah kisaran dimana larutan mulai membentuk gel sampai larutan tidak mengalir lagi. Percobaan diulangi 3 kali untuk sampel yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Efek alkali pada tahap ekstraksi.

Data percobaan pengaruh alkali terhadap sifat gel disajikan dalam daftar I.

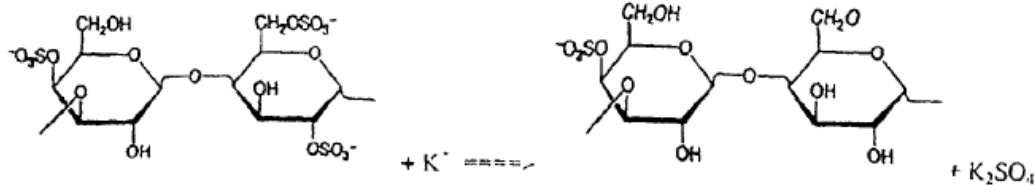
Daftar I. Pengaruh alkali terhadap rendemen dan sifat karagenan
(Koagulan= etanol 90%v, $V_k/V_s=2$, waktu presipitasi= 30 menit, rumput laut segar)

Jenis pelarut	rendemen, %		gel strength, g/cm ²	Temperatur, C	
	batch I	Batch II		Melting	Gelling
akuades	30	14	62,33	34 -42	17 - 21
0,05 N NaOH	16	12	62,71	38 -39	19 - 39
0,2 N NaOH	22	-	83,74	37 - 39	18 - 39
0,13 N KOH	30	20	212,64	50-64	44 - 51
0,36N KOH	20	34	214,66	54 - 67	48 - 53

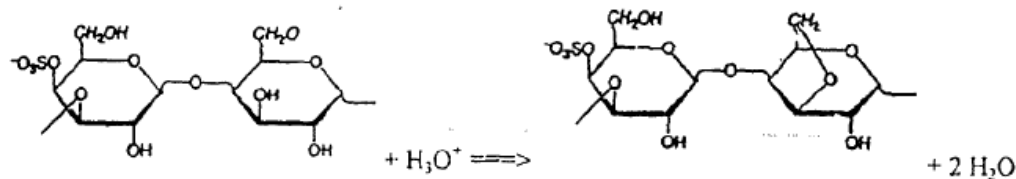
Penambahan alkali akan meningkatkan *gel strength*, reaksi yang terjadi pada ekstraksi dengan alkali ini dijelaskan sebagai berikut (Patent EP0964876, Uy et al. (2005)):

1. transformasi gugus sulfat yang terikat dalam gugus galaktosa oleh ion Na^+ atau K^+ dengan membentuk garam Na_2SO_4 atau K_2SO_4 di larutan.

1. transformasi sulfat:



2. dehidrasi



Gambar 1. Reaksi pada tahap ekstraksi dengan alkali (Patent EP0964876, 1998).

Tingginya gugus sulfat inilah yang menyebabkan rendahnya kekuatan gel.

Daftar I menunjukkan bahwa ekstraksi menggunakan larutan alkali akan meningkatkan sifat gel, tetapi tidak menunjukkan kecenderungan meningkatkan rendemen. Ekstraksi menggunakan air memberikan rendemen tertinggi tetapi sifat gel karagenannya tidak cukup baik, hal ini tampak pada penampakan filtrat hasil ekstraksi yang tidak homogen. Sedangkan filtrat hasil ekstraksi menggunakan alkali bersifat homogen. Larutan KOH memberikan hasil gel yang lebih baik dibandingkan larutan NaOH.

Kadar alkali semakin besar menghasilkan *gel strength* semakin besar pula.

Tampak ion Kalium dapat meningkatkan *gelling temperature* dan *melting temperature*. Viskositas dan *melting temperature* yang tinggi menunjukkan berat molekul yang besar pula (Montano et al., 1999). Dengan begitu, kadar alkali semakin tinggi akan memperbesar berat molekul, tetapi hal ini perlu dibuktikan dengan data viskositas. Pada penelitian ini belum dilakukan pengukuran viskositas.

Batch II merupakan ekstraksi ampas dari ekstraksi *batch I*. Terlihat bahwa perbedaan rendemen antara *batch I* dengan *II* tidak besar, hal dimungkinkan waktu perendaman 15 menit

dengan air suhu kamar belum dapat melunakkan jaringan rumput laut. Warna karagenan yang dihasilkan dari batch I lebih gelap dibandingkan *batch* II. Ini menunjukkan zat warna rumput laut banyak terekstraksi pada *batch* I.

Efek etanol pada tahap presipitasi.

Penambahan alkohol ke dalam larutan terhidrolisa, dalam artikel ini adalah larutan karagenan, digunakan untuk mengendapkan fraksi berat polimer tinggi. Presipitasi ini dapat digunakan untuk memprediksi secara kasar adanya konten kappa dalam karagenan (Van de Velde et al., 2002).

Daftar II. Pengaruh konsentrasi etanol terhadap rendemen dan sifat gel karagenan dari rumput laut yang telah dipucatkan.

(Vk/Vs=2, NaOH 0,2N, waktu presipitasi= 30 menit)

koagulan % etanol	rendemen, %	gel strength g/cm2	temperatur, C	
			melting	gelling
70	-	1,4134	33 - 35,5	40 - 43
75	4,4	1,233	36 - 38	42 - 46
80	5,6	1,3533	37 - 40	44 - 47
85	6	1,0676	40 - 42	45 - 48
90	19,2	72*	62 - 68	68 - 73,5
96	17,2			

*pembekuan selama 2 malam.

Dari daftar I dan II terlihat jelas sekali bahwa rumput laut yang telah dipucatkan memberikan sifat gel yang sangat berbeda dengan rumput laut segar. Hal ini menunjukkan penambahan bahan kimia pada rumput laut yang bertujuan memucatkan akan menurunkan sifat gel karagenan yang dihasilkan, meskipun karagenan yang dihasilkan lebih putih dibandingkan rumput laut segar..

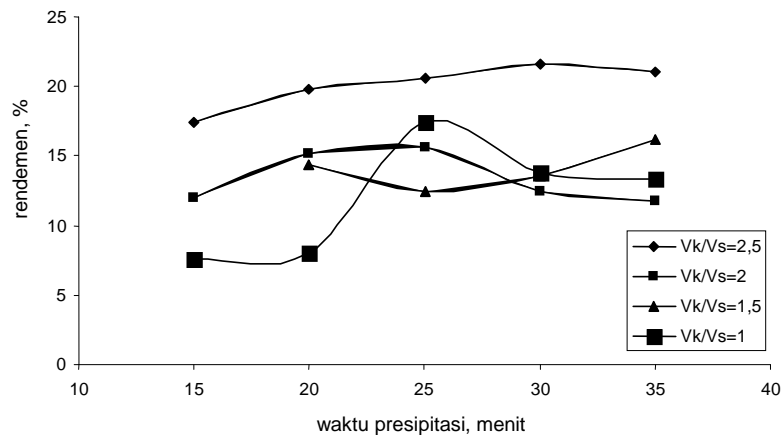
Rendemen karagenan akan semakin besar dengan meningkatnya kadar etanol, tetapi rendemen dengan etanol kadar 96% lebih kecil dibandingkan etanol 90%.

Dalam prakteknya, karagenan yang berasal dari rumput laut yang telah dipucatkan, dengan konsentasi karagenan 2% belum dapat membentuk gel, sehingga penentuan sifat gel di atas dilakukan pada konsentrasi 5% karagenan. Karena sulitnya membentuk gel, pada koagulan dengan 90% etanol, analisa kualitasnya dilakukan dengan membekukan sampel selama dua malam. Hal ini menunjukkan pula bahwa waktu pembekuan juga akan mempengaruhi sifat gel. Tetapi dalam penelitian ini, hal itu tidak dipelajari.

Daftar III. Pengaruh rasio volum koagulan- volum filtrat (Vk/ Vs) terhadap sifat gel karagenan.

(solven = NaOH 0,2N, koagulan = etanol 90%, waktu presipitasi 30 menit, rumput laut pucat)

Vk / Vs	rendemen, %	gel strength	temperatur, C	
		g/cm2	melting	gelling
1	13,8	1,38	31-34	42 - 44
1,5	13,6	1,8678	35,5 - 38	45 - 47
2	12,4	10,1792	38 - 43	48 - 50
2,5	21,6	72*	62 - 68	68 - 73,5



Gambar 2. Pengaruh waktu presipitasi terhadap rendemen pada variasi Vk/Vs.
(solven = NaOH 0,2N, koagulan = etanol 90%)

Daftar III dan Gambar 2 menunjukkan bahwa rasio koagulan-filtrat mempengaruhi sifat gel dan rendemen karagenan. Rasio vk/vs semakin besar memberikan hasil *gel strength* semakin meningkat, demikian pula pengaruhnya terhadap rendemen. Ada kecenderungan waktu presipitasi sekitar 25 sampai 30 menit memberikan rendemen terbaik.

Pembandingan hasil penelitian

Pembandingan hasil penelitian yang disajikan di bawah ini hanya digunakan untuk menunjukkan bahwa karagenan yang dihasilkan dari penelitian dalam artikel ini mempunyai sifat yang tidak berbeda jauh dengan penelitian lain.

Daftar IV. Pembandingan hasil penelitian

Peneliti	Jenis rumput laut	Rendemen, %	Gel strength, g/cm ²	Temperatur, °C	
				Melting	Gelling
Mtolera et al (2004)	Hypnea musciformis	25	175	54,7	68,6
Penelitian ini	Euclima cottonii	16 - 30	62 - 212	36 - 67	19-53
www.fao.org	Euclima spp.	34	50 - 500	55 -85	35 - 65

KESIMPULAN

Berdasarkan data percobaan terlihat bahwa larutan KOH dapat menghasilkan karagenan dengan sifat yang lebih unggul dibandingkan NaOH. Rumput laut yang telah dipucatkan memberikan sifat gel yang lebih rendah dibandingkan rumput laut segar. Kondisi optimum presipitasi pada penelitian ini dicapai jika digunakan koagulan etanol 90%, rasio koagulan-filtrat = 2,5, waktu presipitasi sekitar 30 menit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah PEKERTI 2008.

DAFTAR LAMBANG

Vk = volum koagulan, mL

Vs = volum sampel (filtrat hasil ekstraksi), mL

DAFTAR PUSTAKA

- Chapman, V.J., and Chapman, D.J., (1980), "Seaweeds and Their Uses", 3rd ed., Chapman and Hall, New York.
- Distantina, S. Dan Dyartanti, E.R., (2007), "Ekstraksi Karagenan dari Rumput laut Euclima cottonii Menggunakan Pelarut NaOH", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2007*, E-17, UNDIP.

- European Patent EP0964876, (1998), "Method for Extracting Semi Refined Carrageenan from Seaweed".
- Falshaw, R., Bixler, H.J., and Johndro, K., (2001), "Structure and Performance of Commercial kappa-2 Carrageenan Extracts", *Food Hydrocolloids*, 15, pp. 441-451
- Montano, N.E., Villanueva, R.D., and Romero, J.B., (1999), "Chemical Characteristics and Gelling Properties of Agar from Two Philippine Gracillaria spp (gracilariles, Rhodophyta)", *J. App. Phycol.*, 11, 27-34.
- Mtolera, M.S., and Buriyo, A.S., (2004), "Studies on Tanzanian Hypneaceae : Seasonal Variation in Content and Quality of Kappa-Carageenan from Hynea musciformis", *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.*, 3, pp. 43-49.
- Jurasek, P., and Philips, G.O., (1998), "The Classification of Natural Gums. Part IX. A Method to Distinguish Between Two Types of Commercial Carrageenan", *Food Hidrocolloids*, 12, pp. 389-392.
- Pelegrin, Y.F., Robledo, D., and Azamar, J.A., (2006), "Carrageenan of Eucheuma isiforme (Solieriaceae, Rhodophyta) from Yucatanm Mexico. I. Effect of Extraction Conditions", *Botanica Marina*, 49, pp. 65-71.
- Uy, F.S., Easteal, A.J., and Fard,M.M., (2005), "Seaweed Processing Using Industrial Single-mode Cavity microwave heating : a preliminary investigation", *Carbohydrate Research*, 340 ; 1357-1364.
- Winarno, F. G., (1996), "Teknologi Pengolahan Rumput Laut ", Pustaka Sinar Harapan, Jakarta.
- Van de Velde, F., Knutsen, S.H., Usov, A.I., Romella, H.S., and Cerezo, A.S., (2002), " ¹H and ¹³ C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans: Application in Research and Industry", *Trend in Food Science and Technology*, 13, 73-92.
- www. Fao.org